

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 559 606

(21) N° d'enregistrement national : 84 02179

(51) Int Cl<sup>e</sup> : G 11 B 5/71 // (C 10 M 105/00) C 10 N 10:08.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 9 février 1984.

(71) Demandeur(s) : RHÔNE-POULENC SYSTEMES. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Jean-Jacques Carpentier.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 33 du 16 août 1985.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appartenants :

(74) Mandataire(s) : Guy Chichery, Rhône-Poulenc Recherches.

(54) Média d'enregistrement magnétique contenant à titre de lubrifiant un dérivé organique du cérium.

(57) L'invention concerne des matériaux d'enregistrement magnétique contenant un lubrifiant.

L'invention est caractérisée en ce que le lubrifiant est un composé organique du cérium représentant 1 à 10 % de l'extrait sec de l'enduit magnétique.

La tenue des disques à l'usure est améliorée par rapport à celle conférée par des lubrifiants usuels.

FR 2 559 606 - A1

D

MEDIA D'ENREGISTREMENT MAGNETIQUE CONTENANT  
A TITRE DE LUBRIFIANT UN DERIVE ORGANIQUE DU CERIUM

La présente invention concerne de nouveaux matériaux  
 05 d'enregistrement magnétique contenant un nouveau type de lubrifiant.

On connaît déjà des matériaux d'enregistrement magnétique  
 contenant des lubrifiants divers. Ces lubrifiants ont pour rôle,  
 notamment de minimiser les frottements se produisant entre le média  
 magnétique et la tête de lecture. Dans une telle situation où une bonne  
 10 lubrification est recherchée, de nombreux composés ont été proposés à  
 titre de lubrifiant dans les médias magnétiques ; parmi ceux-ci on peut  
 citer : des composés organosiliciques, des hydrocarbures fluorés, des  
 esters d'acides gras (ou des acides gras eux-mêmes), des sels d'acides  
 gras (Ca, Ba ...), du graphite, du sulfure de molybdène ...

15 L'emploi d'ester d'acide gras a été préconisé par exemple dans  
 le brevet américain 4 333 000 de Victor (priorité japonaise du 11 janvier  
 1930). Dans d'autres formulations, on recommande une association de  
 plusieurs lubrifiants. Dans ce contexte, on pourra mentionner la demande  
 de brevet allemand 3 215 833 de Fuji (priorité japonaise du 28 avril  
 20 1981) revendiquant, à titre de lubrifiant pour les matériaux magnétiques,  
 un mélange d'acide gras, d'ester gras et d'organopolysiloxane.

L'obtention de médias magnétiques ayant d'excellentes propriétés  
 d'enregistrement et de reproduction dans les domaines informatique audio  
 et audiovisuel, ainsi qu'une résistance la plus élevée possible à  
 25 l'usure, constituera toujours un objectif très recherché dans l'industrie.  
 C'est pourquoi, toute amélioration de la résistance à l'usure, tout en  
 conservant le niveau de qualité des propriétés d'enregistrement et de  
 reproduction, sera toujours considéré comme un progrès appréciable. Par  
 ailleurs, il faudra simultanément obtenir une très haute résistance à  
 30 l'usure de la tête de lecture.

La présente invention répond précisément à ce but.  
 Il a été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la  
 présente invention, de nouveaux médias magnétiques contenant à titre de  
 lubrifiant un composé organique du cérium.  
 35 Par couche magnétique on entend, dans le cadre de la présente

invention, la couche renfermant les particules magnétiques et leur liant, cette couche étant éventuellement recouverte d'une couche superficielle protectrice.

On connaissait déjà des médias magnétiques dans lesquels on

05 utilisait à titre d'agent "anti-usure" des poudres non magnétiques ayant une bien meilleure résistance à l'usure que les particules magnétiques elles-mêmes. Ces poudres abrasives sont en général constituées par des oxydes métalliques, des carbures de bore ou de silicium, des nitrures ... Ces poudres améliorent la résistance à l'usure du média magnétique

10 lui-même mais souvent au détriment de la tête de lecture. Afin de pallier à cet inconvénient, on a préconisé d'utiliser, à titre d'agent anti-usure, un mélange de poudres non magnétiques tels que les oxydes d'aluminium ou de chrome associés à d'autres poudres non magnétiques comprenant  $TiO_2$ ,  $SiC$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  et/ou  $CeO_2$  (voir en particulier brevets anglais 2 080 319 et 2 055 394).

15

Le domaine de l'invention se situe en dehors de l'utilisation de poudre abrasive utilisée à titre d'agent destiné à améliorer la résistance à l'usure du média magnétique. L'invention n'exclue pas cependant, pour des applications particulières, la possibilité d'avoir 20 recours à des poudres abrasives tout en ayant introduit le lubrifiant caractéristique de l'invention.

Plus précisément l'objet de la présente invention est constitué par des matériaux d'enregistrement magnétique comportant une couche magnétique déposée sur support caractérisés en ce que la couche du 25 matériau magnétique destinée à être lue par la tête de lecture contient un dérivé organique du cérium.

Par dérivé organique du cérium, on entend plus particulièrement les sels des divers acides carboxyliques, les dérivés métalliques des composés phénoliques, les mercaptides et les chélates des composés 30  $\beta$ -dicarbonylés.

Plus précisément, les dérivés organiques de cérium sont choisis parmi :

- les sels de cérium :
  - . des acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 2 à 30 atomes de carbone ou dicarboxyliques ayant de 3 à 30 atomes
- 35

de carbone, saturés ou comportant une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques, et pouvant comporter 1 ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les groupements hydroxyles, les groupements alkoxy ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les groupements mercapto, les groupements phényle, phénoxy, naphtyle ou cyclohexyle, dont les cycles sont éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes, groupements hydroxyles, groupements alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone;

05 . des acides benzoïque, naphtoïque-1, naphtoïque-2, cyclopentane-carboxylique, cyclohexane-carboxylique, cyclopentène-carboxyliques ou cyclohexène-carboxyliques, les parties cycliques de ces acides pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les groupements hydroxyles, les groupements alkyles ayant 1 à 12 atomes de carbone, alkényles ayant 2 à 12 atomes de carbone, alkoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements phényle, benzyle, phénoxy ou cyclohexyle, les groupements

10 alkoxycarbonyles ayant 2 à 24 atomes de carbone ou alkénoxycarbonyles ayant 4 à 24 atomes de carbone;

15 . des monoesters d'alkyle (le groupement alkyle ayant 1 à 24 atomes de carbone) ou d'alkényle (le groupement alkényle ayant 3 à 24 atomes de carbone) des acides aliphatiques dicarboxyliques indiqués précédemment;

20 . des acides carboxyliques hétérocycliques notamment de ceux dérivés de la pyridine, du furanne, du thiophène, du pyrrole et du pyranne, pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les

25 groupements hydroxyles, les groupements alkyles ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements alkoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements alkényles ayant 2 à 12 atomes de carbone, les groupements alkoxycarbonyles ayant 2 à 24 atomes de carbone ou alkénoxycarbonyles ayant 4 à 24 atomes de carbone ;

30

35

- les phénolates de cérium dérivés du phénol, du naphtol-1 ou du naphtol-2, dont les parties cycliques peuvent comporter un ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 24 atomes de carbone, alkényles ayant 2 à 24 atomes de carbone, phényle, benzyle, phénoxy ou cyclohexyle;
  - les mercaptides de cérium notamment ceux qui dérivent des acides thioglycolique ou thiomalique et de leurs esters d'alkyle, (le radical alkyle ayant 1 à 12 atomes), d'alkényle (le radical alkényle ayant 2 à 12 atomes de carbone), de phényle, de benzyle, de cyclohexyle, d'alcanediol (ayant de 2 à 12 atomes de carbone), de dihydroxybenzène, de dihydroxycyclohexane, les parties cycliques desdits esters pouvant être substituées par un ou plusieurs radicaux alkyles ou alkoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
  - les chélates de cérium de composés  $\beta$ -dicarbonylés notamment ceux qui dérivent des composés de formule générale (I) :
- $R_1 - CO - CHR_2 - CO - R_3$  (I)
- dans laquelle :
- $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent :
    - + un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou des atomes d'halogène,
    - + un groupement alkényle, linéaire ou ramifié, ayant 3 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou des atomes d'halogènes,
    - + un radical aryle ou un radical aryle portant sur le cycle aromatique un ou plusieurs substituants tels que :
      - les radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou des atomes d'halogènes,
      - les radicaux alkényles ayant 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou des atomes d'halogènes,
      - le groupement nitro,

- . le groupement nitro,
  - . le groupement - CHO,
  - . le groupement - COOH,
  - . les groupements alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone,
  - 05 . les groupements - COOR<sub>4</sub>, R<sub>4</sub> étant un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone ou alkényle ayant 2 à 12 atomes de carbone,
  - . le groupement OH,
  - . les atomes d'halogènes,
  - 10 + un radical aralkyle dont la partie aliphatique comporte de 1 à 12 atomes de carbone et dont la partie cyclique peut comporter un ou plusieurs des substituants indiqués précédemment,
  - + un radical cycloaliphatique comportant de 5 à 12 atomes de carbone et dont la partie cyclique peut comporter une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone et porter un ou plusieurs des substituants indiqués précédemment,
  - 15 + un enchaînement de plusieurs des radicaux indiqués précédemment,
  - 20 les différents radicaux aliphatiques précédemment définis pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène - O - ou de soufre - S - ou groupements carbonyles - CO - ou carboxylates - COO - ;
  - 25 . R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène.
- Parmi les dérivés organiques du cérium qui peuvent être utilisés dans les compositions selon l'invention, on choisit fréquemment, en particulier pour des raisons pratiques ou pour des raisons économiques de disponibilité ou de prix :
- 30 - les sels de cérium :
    - . des acides aliphatiques noncarboxyliques ayant de 6 à 24 atomes de carbone, saturés ou possédant une ou plusieurs double(s) liaison(s) éthylénique, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que des atomes de chlore,
  - 35 groupements hydroxyles, groupements alkoxy ayant de 1 à 6

- atomes de carbone, groupements phényle, phénoxy ou cyclohexyle, ces groupements cycliques étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de chlore, groupements hydroxyles, groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone;
- 05           • des acides mercaptomonocarboxyliques ayant de 2 à 6 atomes de carbone ou mercaptodicarboxyliques ayant de 3 à 6 atomes de carbone ;
- 10           • des acides benzoïque ou cyclohexane-carboxylique, dont la partie cyclique peut comporter un ou plusieurs substituants tels qu'atomes de chlore, groupements hydroxyles, groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone ou groupements alkoxycarbonyles ayant 2 à 12 atomes de carbone ;
- 15           • des monoesters d'alkyle (le groupement alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone) des acides aliphatiques dicarboxyliques ayant 4 à 24 atomes de carbone, saturés ou possédant une double liaison éthylénique, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels qu'atomes de chlore, groupements hydroxyles, groupements mercapto, groupements alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone ;
- 20           • les phénolates de cérium dérivés du phénol dont le cycle peut comporter un ou plusieurs substituants tels qu'atomes de chlore, groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, groupements phényle, benzyle, phénoxy ou cyclohexyle.
- 25           Avantageusement, on utilise dans le cadre de la présente invention les sels de cérium des acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 6 à 24 atomes de carbone et tels que précédemment définis.

A titre d'exemples non limitatifs de dérivés organiques des lanthanides on peut citer :

- 30           - les sels de cérium, des acides propionique, hexanoïque, n.octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, iso-octanoïque, nonanoïques, décanoïques, laurique, stéarique, oléique, ricinoléïque, margarine, tétradécanoïques, hydroxy-12 stéarique, docosanoïques, docosène-13-oïque (acide érucique), chloro-2
- 35

décanoïque, octyl-2 décanoïque, hydroxy-2 hexanoïque,  
 thioglycolique, mercaptopropionique, thiomalique, cyclohexyl-6  
 hexanoïque, benzoïque, phénylacétique, phényl-2 propanoïque,  
 méthyl-2 benzoïque, méthyl-4 benzoïque, phénoxy-2 benzoïque,  
 05 propyl-4 benzoïque, méthoxy-4 benzoïque, tertiobutyl-4  
 benzoïque, salicylique, tertiobutyl-5 salicylique, hydroxy-4  
 méthoxy-3 benzoïque, diméthoxy-3,4 benzoïque, naphtoïque-1,  
 naphtoïque-2, cyclohexane-carboxylique, nicotinique,  
 isonicotinique, méthyl-4 furanne-carboxylique-3, du maléate de  
 10 monoisooctyle, du maléate de mono(éthoxy-2 éthyle), du  
 phtalate de monobutyle, du thiomalate de monobutyle, du  
 thiomalate de monohexyle ;  
 - les phénolates de cérium, des composés phénoliques suivants :  
 phénol, crésols, éthylphénols, xylénols, butylphénols,  
 15 isopentylphénols, isoctylphénols, tertionylphénols,  
 décytlphénols, dodécylphénols, tertiooctylphénols, cyclohexyl-4  
 phénol, phényl-4 phénol, ditertionylphénols,  
 méthyl-isochexylphénols ;  
 - les chélates de cérium des  $\beta$ -dicétones suivantes :  
 20 1'heptanedione-2,4 ; la décanedione-2,4 ; l'éthyl-2  
 décène-2-dione-6,8 ; la méthyl-2 nonène-2 dione-6,8 ; la  
 stéaroylacétone ; la stéaryl-1 octanone-2 ; le dioxo-7,9  
 décanoate d'éthyle ; la benzoylacétone ; l'acétylacétone ; la  
 benzyl-1 octanone-2 ; la diphenyl-1,4 butanedione-1,3 ; la  
 25 stéaroylacétophénone ; la palmitoylacétophénone ; la benzoyl-1  
 méthyl-4 pentanone ; le benzoyl-octacosanyl-méthane ; le  
 paraméthoxybenzoyl-stéaroylméthane ; le dibenzoylméthane ;  
 - les mercaptides de cérium, de l'acide thioglycolique, du  
 thioglycolate d'isoctyle, du thioglycolate d'octadécyle, du  
 30 thioglycolate de benzyle, du thioglycolate de lauryle, du  
 dithioglycolate de cyclohexanediol-1,4 , du thioglycolate de  
 tertibutyl-4 cyclohexyle, de l'acide thiomalique, du  
 thiomalate d'hexyle, du thiomalate d'éthyl-2 hexyle, du  
 thiomalate de dodécyle, du thiomalate de benzyle, du  
 35 thiomalate de cyclohexyle, du thiomalate de propanediol-1,3 .

du thiomalate de butanediol-1,4 , du thiomalate d'hexanediol-1,6.

Les dérivés organiques du cérium, qui ne sont pas directement disponibles, sont préparés par des méthodes classiques, telles que la 05 réaction d'un acide carboxylique ou de son anhydride, d'un composé phénolique, d'un acide mercaptocarboxylique (ou d'un de ses esters) ou d'une  $\beta$ -dicétone sur un oxyde ou un hydroxyde de cérium, dans un milieu solvant approprié et en chauffant si nécessaire.

Enfin, conformément à une variante de la présente invention, le 10 terme dérivé organique du cérium englobe tout mélange de dérivés de cérium tels que précédemment définis. Il est également possible, selon une autre variante de la présente invention, d'utiliser un mélange de dérivé du cérium et de dérivés d'un ou plusieurs autres lanthanides. Les dérivés à base de cérium utilisables dans le cadre de la présente 15 invention peuvent ainsi être en effet obtenus à partir d'un mélange de cérium et d'un ou plusieurs autres lanthanides (les dérivés organiques des autres lanthanides auront évidemment la même nature que celle des dérivés organiques du cérium définis préalablement).

Il peut en effet être avantageux de ne pas procéder à la 20 séparation longue et coûteuse de tous les lanthanides présents en relativement faible quantité dans les minerais couramment traités. Les autres lanthanides éventuellement présents sont essentiellement le néodyme, le praséodyme, le lanthane, mais on peut également trouver de faibles quantités d'autres terres rares telles que le prométhium, le 25 samarium, l'europtium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, l'ytterbium, le thulium, le lutétium et l'yttrium.

Avantageusement, le cérium représente au moins 40 % en poids de l'ensemble des lanthanides. Dans ce contexte, les autres lanthanides présents, sont choisis parmi le néodyme, le praséodyme ou le lanthane, 30 les autres lanthanides pouvant figurer seuls ou en mélange.

La quantité de dérivé organique du cérium mis en oeuvre n'est pas critique ; celle-ci doit être efficace de manière à augmenter la résistance à l'usure tout en conservant dans le temps la qualité de l'enregistrement et de la reproduction. Habituellement, la quantité mise 35 en oeuvre représente de 1 à 10 % de l'extrait sec de l'enduit magnétique

et préférentiellement de 2 à 5 %.

La nature du média d'enregistrement magnétique comportant, à titre de lubrifiant, un dérivé organique du cérium tel que précédemment défini n'est pas critique : Il peut s'agir de tout type de média magnétique utilisable dans les secteurs informatique, audio, vidéo, instrumentation ...

Les médias magnétiques comportent de façon générale un support sur lequel on a déposé et durci par tout moyen connu une couche d'enduit magnétique constituée essentiellement par le liant et les pigments magnétiques et éventuellement par d'autres ingrédients bien connus du spécialiste (dispersants ...). Eventuellement, les médias magnétiques peuvent posséder une couche protectrice superficielle qui contiendra alors les divers constituants suivants : liants, agents conducteurs, agents glissants, lubrifiants, agents antistatiques. Bien entendu, s'il n'existe pas de couche protectrice superficielle de l'enduit magnétique durci, les divers ingrédients se retrouveront dans la couche de l'enduit magnétique.

Ainsi le lubrifiant, selon l'invention pourra donc être localisé dans la couche de l'enduit magnétique et/ou dans la couche protectrice superficielle si cette dernière existe.

Selon une variante particulière, le lubrifiant caractéristique de l'invention est associé à un acide aliphatic monocarboxylique ayant de 6 à 24 atomes de carbone saturé ou insaturé et tel que précédemment défini (page 5, ligne 31 à page 6, ligne 4). L'acide aliphatic monocarboxylique ajouté (qui est préférentiellement un acide gras) peut représenter jusqu'à 15 à 30 % du dérivé organique du cérium. Selon une autre variante, il peut s'agir de mélange d'acides aliphatiques tels que définis dans ce même paragraphe.

Enfin, selon une variante particulièrement avantageuse dans le cadre de la présente invention, on utilise un mélange de stéarate de calcium et d'acide monocarboxylique tel que précédemment défini.

de nature très variée : Il peut s'agir de films minces en matière plastique telles que des PVC, des polyesters (polytéraphthalate d'éthylène glycol, polynaphtalène d'éthylène glycol), des polyoléfines (polypropylène), des matériaux cellulosaques ... Les supports peuvent être également des matériaux divers, métalliques non magnétiques tels que le cuivre, l'aluminium, le zinc ou encore le verre.

Les pigments magnétiques utilisables pour fabriquer les matériaux d'enregistrement magnétique de la présente invention n'ont pas une nature critique. Il peut s'agir de particules de  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 10 cristaux mixtes de  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modifiés au cobalt, de CrO<sub>2</sub>, de ferrite de baryum, de 15 nitrures de fer, de carbonitrides de fer ou encore d'alliages magnétiques tels que Fe-Co, Co-Ni, Fe-Co-Ni, Fe-Co-B, Fe-Co-Cr-B, Co-Ni-P, Fe-Co-Ni-P, Fe-Ni-Zn, Mn-Bi, Mn-Al, Fe-Co-V, ou encore les alliages magnétiques Ln-Fe-Co-Ni (avec plus spécialement Ln = samarium, gadolinium praséodyme, terbium, dysposium ...). La taille des pigments magnétiques est en général comprise entre 0,2 et 1 micron. Ces particules selon l'usage peuvent avoir une morphologie sphérique ou aciculaire (le rapport longueur/largeur est en général compris entre 1 et 20). Les particules magnétiques sont décrites dans de nombreux documents et en particulier 20 dans l'encyclopédie Kirk-Othmer, volume 14, p. 732 à 753 publié en 1978 ainsi que dans de nombreux brevets parmi lesquels ont peut citer :

- les brevets américains 3 026 215 ; 3 031 141 ; 3 100 194 ; 25 3 242 005 ; 3 389 014 ; 4 383 000 ;
- les brevets français 2 463 476 ; 2 463 476 ; 2 463 477 ; 2 463 478 ; 2 491 246 ...
- les demandes de brevets allemands 3 215 056 ; 3 215 833 ...

Le liant peut être de nature très variée. Le liant est utilisé dans la couche magnétique et peut être également mis en oeuvre, pour former une couche de revêtement supérieur contenant alors le lubrifiant de l'invention et éventuellement d'autres pigments non magnétiques et 30 d'autres adjuvants.

Les liants peuvent être des résines thermoplastiques, des résines thermodurcissables ou des mélanges de ces deux résines en 35 proportions variées.

Parmi les résines thermoplastiques utilisables, on citera les copolymères vinyliques obtenus à partir d'au moins 2 monomères choisis parmi le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle, les polyesters, les polyamides, les acétal polyvinylques, les dérivés cellulosiques ...

Parmi les résines thermodurcissables utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer les résines phénoliques, les résines époxydes, les mélamines, les résines alkydes, les résines d'urée, les mélanges de résines polyesters et d'adducts d'isocyanates et de composés au moins difonctionnels (polyols, polyamines ...), l'adduct comportant au moins deux fonctions isocyanates réactives.

Enfin, à ces résines liantes qui viennent d'être décrites, on peut ajouter des matériaux liants polymérisables contenant une ou plusieurs double(s) liaison(s) réactive(s). Dans cette catégorie, on peut citer des monomères tels que l'acide acrylique, méthacrylique ou leurs esters, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acrylate d'hydroxyéthyle, des polyacrylates tels que des diacrylates d'éthyléneglycol, de diéthyléneglycol, des triacrylates de triméthylolpropane, de glycérol, de pentaacrythritol ...

Des compositions liantes sont par exemple décrites dans les brevets français 2 463 476, 2 463 477, 2 463 478, 2 491 246 ; dans les demandes de brevets allemands 3 215 056, 3 215 833.

La réticulation des compositions liantes sera faite par tout moyen connu approprié à cet effet, soit par réticulation chimique, soit par irradiation par faisceau d'électrons.

Dans le cadre de la présente invention, on utilise avantagéusement, à titre de liant, des résines polyuréthannes et phenoxy.

Enfin, on peut introduire dans la composition de l'enduit magnétique, divers additifs bien connus du spécialiste comme des agents dispersants (savons métalliques d'acides gras et de métaux alcalino-terreux, lécithine ...), d'autres lubrifiants (huiles silicones, graphite, sulfure de molybdène ...), des agents glissants (particules d'alumine, d'oxyde de chrome, d'oxyde de titane, de carbure de silicium ...), des agents antistatiques ayant éventuellement des propriétés de

surface (graphite, agents tensio-actifs ...).

De manière générale, la composition de l'enduit magnétique contient tous les constituants qui ont été préalablement définis et notamment le lubrifiant caractéristique de l'invention. Selon une 05 variante, la couche d'enduit magnétique peut après durcissement être recouverte d'une couche de revêtement protecteur. C'est dans cette dernière qu'on retrouvera alors le lubrifiant caractéristique de l'invention.

Enfin, les médias magnétiques de l'invention peuvent être 10 préparés par tous moyens connus à partir de dispersions de pigments magnétiques appliquées sur le film support, orientées magnétiquement, puis séchées et calandrees avant d'être durcies par voie chimique ou par irradiation par faisceau d'électrons. On peut éventuellement procéder au dépôt d'une couche superficielle protectrice.

15 Selon une variante préférentielle, les médias d'enregistrement magnétique de l'invention ne possèdent pas de couche superficielle protectrice, l'ensemble des ingrédients étant introduit dans la couche magnétique.

Les médias magnétiques, selon l'invention, ont une résistance à 20 l'usure particulièrement élevée et nettement plus élevée que celle conférée par d'autres lubrifiants connus (cire de polyéthylène, sels d'acides gras de métaux alcalino-terreux ...). On a également observé une remarquable tenue à l'usure de la tête de lecture.

Ces performances sont particulièrement recherchées, notamment 25 pour les disques Floppy en informatique digitale où les disques bruts doivent être polis (polissage par bandes abrasives ou par rouleau céramique), puis présenter à l'état de disques finis une résistance particulièrement élevée à l'usure.

#### Exemple

30 On a préparé un mélange de base constitué d'une poudre magnétique  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 parties en poids), d'un agent mouillant (2 pts) de résines polyuréthane (1 pts) et phénolique (5 pts), de noir de carbone (17 pts), dispersé dans du THF (200 pts) à l'aide d'un broyeur à billes pendant 8 h.

35 On a ensuite introduit dans cette dispersion magnétique du

stéarate de cérium en proportions variées (1 à 10 parties) seul ou en combinaison avec de l'acide oléique (0,1 partie/stéarate de Ce) et mélangé pendant 1 h. A titre d'exemples comparatifs, on a opéré de la même manière en remplaçant le stéarate de cérium par du stéarate de baryum ou de la cire de polyéthylène.

- 05 Aux mélanges précédents, on a ajouté un agent réticulant (Desmodur N : 4 pts) pour obtenir les enduits magnétiques.  
 10 Les enduits magnétiques ainsi préparés ont été couchés sur support PET de 75 µm d'épaisseur, séchés, calandrés et découpés en format disques "8" par les techniques classiques bien connues de l'homme de l'art.

15 La résistance à l'usure des disques représentatifs a été testée sur drive ME-DATE avec une vitesse de rotation de 6 t/s. On a tout d'abord mesuré les temps de révélation au bout desquels apparaît une usure détectable à l'œil, ces temps étant observés à la fois pour un échantillon témoin sans lubrifiant et servant de référence, et pour des disques selon l'invention, ou encore pour des disques utilisant à titre de lubrifiant des lubrifiants classiques (stéarate de baryum, cire de polyéthylène). Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit  
 20 dans lequel figure notamment le rapport des temps de révélation d'usure par rapport au témoin.

					Rapport des temps de	
					révélation par	
05	:				rapport au témoin	
	:	:	:	disques	disques	
	:	:	: Taux :	acide	bruts	polis
	:	N°	Lubrifiant	(% oléique	(moyenne	(moyenne
	:			extrait	% extrait	sur 5
10	:	:	:	sec)	sec)	sur 5
	:				disques)	disques)
	:					
	:	0	: Néant (essai	0	0,5	1
	:		témoin)			
	:					
15	:	1	: Stéarate de Ba	1	0,5	4,4
	:					
	:	2	: Cire de poly-			
	:		éthylène	1	0,5	3,2
	:					
20	:	3	: Stéarate de Ce	1	0,5	1,9
	:					
	:	4	: Stéarate de Ce	5	0,5	$2,3 \times 10^4$
	:					
	:	5	: Stéarate de Ce	5	0	$3,7 \times 10^4$
25	:					$5,7 \times 10^4$

On observe également que la durée de vie est plus grande pour les disques polis que pour les disques bruts contrairement à ce que l'on voit 30 habituellement.

REVENDICATIONS

1 - Matériaux d'enregistrement magnétique comportant une couche magnétique déposée sur support caractérisés en ce que la couche du 05 matériau magnétique destinée à être lue par la tête de lecture contient un dérivé organique du cérium.

2 - Matériaux d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisés en ce que les dérivés organiques du cérium sont choisis 10 parmi :

- les sels de cérium :
- des acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 2 à 30 15 atomes de carbone ou dicarboxyliques ayant de 3 à 30 atomes de carbone, saturés ou comportant une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques, et pouvant comporter 1 ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les groupements hydroxyles, les groupements alkoxy ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les groupements mercapto, les groupements phényle, phenoxy, naphtyle ou cyclohexyle, dont les cycles sont éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes, groupements hydroxyles, 20 groupements alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone;
- des acides benzoïque, naphtoïque-1, naphtoïque-2, 25 cyclopentane-carboxylique, cyclohexane-carboxylique, cyclopentène-carboxyliques ou cyclohexène-carboxyliques, les parties cycliques de ces acides pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les groupements hydroxyles, les groupements alkyles ayant 1 à 12 30 atomes de carbone, alkényles ayant 2 à 12 atomes de carbone, alkoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements phényle, benzyle, phenoxy ou cyclohexyle, les groupements alkoxy carbonyles ayant 2 à 24 atomes de carbone ou alkén oxy carbonyles ayant 4 à 24 atomes de carbone;
- des monoesters d'alkyle (le groupement alkyle ayant 1 à 24 35

ayant 3 à 24 atomes de carbone) des acides aliphatiques dicarboxyliques inconnus précédemment;

- des acides carboxyliques hétérocycliques notamment de ceux dérivés de la pyridine, du furane, du thiophène, du pyrrole et du pyranne, pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les groupements hydroxyles, les groupements alkyles ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements alkoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements alkényles ayant 2 à 12 atomes de carbone, les groupements alkoxycarbonyles ayant 2 à 24 atomes de carbone ou alkénoxycarbonyles ayant 4 à 24 atomes de carbone;
- les phénolates de cérium dérivés du phénol, du naphtol-1 ou du naphtol-2, dont les parties cycliques peuvent comporter un ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogènes, les groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 24 atomes de carbone, alkényles ayant 2 à 24 atomes de carbone, phényle, benzyle, phénoxy ou cyclohexyle;
- les mercaptides de cérium notamment ceux qui dérivent des acides thioglycolique ou thiomalique et de leurs esters d'alkyle, (le radical alkyle ayant 1 à 12 atomes), d'alkényle (le radical alkényle ayant 2 à 12 atomes de carbone), de phényle, de benzyle, de cyclohexyle, d'alcanediol (ayant de 2 à 12 atomes de carbone), de dihydroxybenzène, de dihydroxycyclohexane, les parties cycliques desdits esters pouvant être substituées par un ou plusieurs radicaux alkyles ou alkoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- les chélates de cérium de composés  $\beta$ -dicarbonylés notamment ceux qui dérivent des composés de formule générale (I) :

$R_1 - CO - CHR_2 - CO - R_3 \quad (I)$

dans laquelle :

- $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent :
  - + un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou des atomes d'halogène,

- atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou des atomes d'halogène,
- + un groupement alkényle, linéaire ou ramifié, ayant 3 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou des atomes d'halogènes,
- 05 + un radical aryle ou un radical aryle portant sur le cycle aromatique un ou plusieurs substituants tels que :
- . les radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou des atomes d'halogènes,
  - 10 . les radicaux alkényles ayant 2 à 6 atomes de carbones, éventuellement substitués par un ou des atomes d'halogènes,
  - . le groupement nitro,
  - 15 . le groupement - CHO,
  - . le groupement - COOH,
  - . les groupements alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone,
  - . les groupements - COOR<sub>4'</sub>, R<sub>4</sub> étant un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone ou alkényle ayant 2 à 12 atomes de carbone,
  - 20 . le groupement OH,
  - . les atomes d'halogènes,
- + un radical aralkyle dont la partie aliphatique comporte de 1 à 12 atomes de carbone et dont la partie cyclique peut comporter un ou plusieurs des substituants indiqués précédemment,
- 25 + un radical cycloaliphatique comportant de 5 à 12 atomes de carbone et dont la partie cyclique peut comporter une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone et porter un ou plusieurs des substituants indiqués précédemment,
- + un enchaînement de plusieurs des radicaux indiqués précédemment,
- 30 les différents radicaux aliphatiques précédemment définis pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène -O- ou de soufre -S- ou groupements carbonyles
- 35

- CO - ou carboxylates - COO - ;

• R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène.

3 - Matériaux d'enregistrement magnétique selon l'une des  
 05 revendications 1 et 2 caractérisés en ce que les dérivés organiques du  
 cérium sont choisis parmi

- les sels de cérium :
- . des acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 6 à 24  
 10 atomes de carbone, saturés ou possédant une double liaison  
 éthylénique, et pouvant comporter un ou plusieurs  
 substituants tels que des atomes de chlore, groupements  
 hydroxyles, groupements alkoxy ayant de 1 à 6 atomes de  
 carbone, groupements phényle, phenoxy ou cyclohexyle, ces  
 15 groupements cycliques étant éventuellement substitués par  
 un ou plusieurs atomes de chlore, groupements hydroxyles,  
 groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 6 atomes de  
 carbone;
- . des acides mercaptomonocarboxyliques ayant de 2 à 6 atomes  
 20 de carbone ou mercaptodicarboxyliques ayant de 3 à 6  
 atomes de carbone ;
- . des acides benzoïque ou cyclohexane-carboxylique, dont la  
 partie cyclique peut comporter un ou plusieurs  
 25 substituants tels qu'atomes de chlore, groupements  
 hydroxyles, groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 6  
 atomes de carbone ou groupements alkoxycarbonyles ayant 2  
 à 12 atomes de carbone ;
- . des monoesters d'alkyle (le groupement alkyle ayant 1 à 12  
 30 atomes de carbone) des acides aliphatiques dicarboxyliques  
 ayant 4 à 24 atomes de carbone, saturés ou possédant une  
 double liaison éthylénique, et pouvant comporter un ou  
 plusieurs substituants tels qu'atomes de chlore,  
 groupements hydroxyles, groupements mercapto, groupements  
 35 alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone ;
- les phénolates de cérium dérivés du phénol dont le cycle  
 peut comporter un ou plusieurs substituants tels qu'atomes

de chlore, groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, groupements phényle, benzyle, phénoxy ou cyclohexyle.

- 05 4 - Matériaux d'enregistrement magnétique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que les dérivés organiques du cérium sont choisis parmi
- les sels de cérium :
  - des acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 6 à 24 atomes de carbone, saturés ou possédant une ou plusieurs double(s) liaison(s) éthylénique, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que des atomes de chlore, groupements hydroxyles, groupements alkoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, groupements phényle, phénoxy ou cyclohexyle, ces groupements cycliques étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de chlore, groupements hydroxyles, groupements alkyles ou alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone;
- 10 20 5 - Matériaux d'enregistrement magnétique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que le dérivé organique du cérium est introduit sous forme d'un mélange avec un ou plusieurs autres dérivés de lanthanides, le cérium représentant au moins 40 % de l'ensemble des lanthanides.
- 25 6 - Matériaux d'enregistrement magnétique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que l'on ajoute au dérivé organique du cérium un acide monocarboxylique aliphatique ou un mélange d'acide aliphatique monocarboxylique ayant de 6 à 24 atomes de carbone, saturés ou possédant une ou plusieurs double(s) liaison(s) éthylénique, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que des atomes de chlore, groupements hydroxyles, groupements alkoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, groupements phényle, phénoxy ou cyclohexyle, ces groupements cycliques étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de chlore, groupements hydroxyles, groupements alkyles
- 30 35

2559606

20

ou alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone.

7 - Matériaux d'enregistrement magnétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le dérivé organique  
05 du cérium est le stéarate de cérium.

8 - Matériaux d'enregistrement selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'ensemble des ingrédients est introduit dans la couche magnétique.

10

15

20

25

30

35